

DOCKET NO.: 220803US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hermann PUETTER et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP00/09135

INTERNATIONAL FILING DATE: September 18, 2000

FOR: ELECTROLYTIC TRANSFORMATION OF ORGANIC COMPOUNDS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	199 44 990.2	20 September 1999

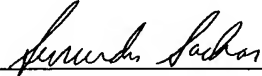
Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP00/09135. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 1/97)


Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

EP00/9135

REC'D 19 OCT 2000

WIPO

PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EU

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

199 44 990.2

Anmeldetag:

20. September 1999

Anmelder/Inhaber:

BASF AG, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur elektrolytischen Umwandlung von
organischen Verbindungen

IPC:

C 25 B, C 07 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 28. August 2000

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Agurks

BASF Aktiengesellschaft

20. September 1999
NAE19991098 IB/Ri/Ln/ns

5

Verfahren zur elektrolytischen Umwandlung von organischen Verbindungen

10

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Umwandlung von organischen Verbindungen, bei der eine Elektrode zugleich dazu dient, Oxidations- als auch Reduktionsäquivalente zu übertragen.

15 Ein Ziel der präparativen organischen Elektrochemie ist es, die beiden Elektrodenprozesse zu nutzen, die bei einem elektrochemischen Verfahren auftreten.

Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist etwa die oxidative Dimerisierung von 2,6-Dimethylphenol, die mit der Dimerisierung von Maleinsäureestern gekoppelt wird (M. M. Baizer, in: H. Lund, M. M. Baizer (Hrsg.), Organic Electrochemistry, Marcel Dekker, New York, 1991, S. 142 ff.).

20 Ein weiteres Beispiel ist die gekoppelte Synthese von Phthalid und t-Butylbenzaldehyd, wie in der DE 196 18 854 beschrieben.

25

~~Es ist aber auch möglich, den Kathoden- und den Anodenprozeß zu nutzen, um~~
ein einziges Produkt herzustellen oder ein Edukt zu zerstören. Beispiele für solche elektrochemischen Verfahren sind etwa die Erzeugung von Buttersäure (Y. Chen, T. Chou, J. Chin. Inst. Chem. Eng. 27 (1996) S. 337 - 345), die anodische Auflösung von Eisen, die mit der kathodischen Bildung von Ferrocen gekoppelt wird (T. Iwasaki et al., J. Org. Chem. 47 (1982) S. 3799 ff.) oder der Abbau von Phenol (A. P. Tomilov et al., Elektrokimiya 10 (1982) S. 239).

30

Eine neue Möglichkeit eröffnet sich, wenn Oxidation und Reduktion an ein und derselben Elektrode stattfinden. Dies bedeutet, daß ein Substrat gleichzeitig oder nacheinander sowohl Oxidations- als auch Reduktionsäquivalente empfängt.

5

Eine solche sukzessive Übertragung von Oxidations- und Reduktionsäquivalenten an einer Elektrode ist beispielsweise in der cyclischen Voltammetrie möglich, bei der das Potential der Elektrode mit vorgegebener Geschwindigkeit innerhalb einer Spannbreite zwischen positiveren und negativeren Werten sich hin- und herbewegt (s. z. B. D. Sawyer, A. Sobkowiak, J. Roberts, Jr. *Electrochemistry for Chemists*, Second Ed., S. 68 – 78, John Wiley & Sons, Inc. New York 1995).

10

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde nun festgestellt, daß eine Anode in geeigneter Weise in der Lage ist, Reduktionsäquivalente auf ein Substrat zu übertragen, das bereits anodische Redoxäquivalente aufgenommen hat.

15

Das Verfahren ist nicht auf die Anode beschränkt, sondern unter geeigneten Bedingungen ebenso an der Kathode durchführbar.

20 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein elektrochemisches Verfahren bereitzustellen, in dem eine organische Verbindung in einem Elektrodenprozeß oxidiert wird, und dieses Oxidationsprodukt an ein und derselben Elektrode reduziert wird.

25 Diese Aufgabe wird gelöst durch das erfindungsgemäße Verfahren zur elektrolytischen Umwandlung mindestens einer organischen Verbindung in einer Elektrolysezelle, wobei die organische Verbindung an einer Elektrode sowohl oxidiert als auch reduziert wird.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung läuft das erfindungsgemäße Verfahren in einer ungeteilten Zelle ab.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die organische Verbindung an der Anode sowohl oxidiert als auch reduziert, vorzugsweise hydriert.

- 5 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die organische Verbindung an der Kathode sowohl reduziert als auch oxidiert, vorzugsweise oxyniert. Im Folgenden wird die Erfindung am Beispiel von Anoden erläutert, welche gleichzeitig oxidieren und hydrieren.

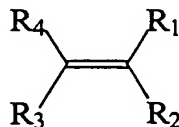
- 10 Als organische Verbindungen sind im erfindungsgemäßen Verfahren prinzipiell alle organischen Verbindungen mit reduzierbaren Gruppen als Edukte einsetzbar, vorzugsweise wird hierbei ein Furan oder ein substituiertes Furan verwendet.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die organische Verbindung mit Wasserstoff hydriert, wobei der Wasserstoff als Produkt in dem anderen Elektrodenprozeß entsteht oder dem Elektrolysekreis von außen zugeführt wird.

- Das Verfahren ist nicht auf Furan oder substituierte Furane beschränkt, sondern auf alle Verbindungen und Verbindungsklassen, die im Rahmen der organischen
20 Elektrochemie oxidierbar oder reduzierbar oder beides sind. Eine Übersicht über die Verbindungsklassen gibt H. Lund, M.M. Baizer, (Hrsg.) „Organic Electrochemistry“, 3rd edition, Marcel Dekker, New York 1991.

- 25 Solche Verbindungsklassen sind beispielsweise Doppelbindungen enthaltende Verbindungen wie

1) Olefine:



mit R_1 bis R_4 = Alkyl-, Aryl-, Alkoxygruppen, Wasserstoff, (subst.) Aminogruppen, Halogenrest, Cyanogruppen, wobei die Substituenten R_1 bis R_4 gleich oder unterschiedlich sein können.

5

Die Doppelbindungen können Bestandteil von offenkettigen oder ringförmigen Verbindungen sein, wobei sie sowohl Bestandteil des Rings als auch der Kette als auch beides sein können. Insbesondere kann es sich um aromatische Systeme handeln.

10

Bei den Verbindungen mit Ringstruktur können eine oder mehrere Elemente Heteroatome sein, wie N, S, O, P.

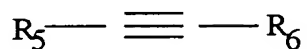
15

Die ringförmigen Verbindungen können eine oder mehrere funktionelle Substituenten der folgenden Art als Substituenten beinhalten:

Carboxylgruppen, Carbonylgruppen (und N-Analoga), Carboxymethylgruppen, Nitrilgruppen, Isonitrilgruppen, Azo- (Azoxy-) Gruppen, Nitrogruppen, Aminogruppen, substituierte Aminogruppen, Halogene.

20

2) Alkine



25

wobei R_5 und R_6 = Wasserstoff, Aryl-, Alkyl-, Carboxyl-, Alkoxycarbonylgruppen, wobei die Substituenten R_5 und R_6 gleich oder unterschiedlich sein können.

3) Carbonylverbindungen



30

wobei R_7 und R_8 = Aryl-, Alkyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, substituierte Aminogruppen, oder ein Halogenrest, wobei die Substituenten R_7 und R_8 gleich oder unterschiedlich sein können.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet man Furan. Neben Furan lassen sich hier als substituierte Furane beispielsweise die folgenden Verbindungen bevorzugt nennen:

~~Furfural(Furan-2-aldehyd), alkylsubstituierte Furane, Furane mit -CHO,~~
-COOH, -COOR mit R =Alkyl-, Benzyl-, Aryl-, insbesondere C_1 - C_4 Alkyl-,

- 10 -CH(OR₁)(OR₂), wobei R_1 , R_2 gleich oder unterschiedlich sein können mit R_1 , R_2 = Alkyl-, Benzyl-, Aryl-, insbesondere C_1 - C_4 Alkyl-, -CN-Gruppen in 2-, 3-, 4- oder 5-Stellung.

- Die Oxidation von Furanen erfolgt erfindungsgemäß bevorzugt in Gegenwart von
15 Methanol oder in Gegenwart von Ethanol oder einem Gemisch davon, bevorzugt jedoch in Gegenwart von Methanol. Diese Substrate können dabei gleichzeitig Reaktant und Lösungsmittel sein.

- Als Lösungsmittel bei der Umsetzung von Furanen sind neben der organischen
20 Verbindung und der zur Oxidation verwendeten Verbindung generell alle geeigneten Alkohole einsetzbar.

- Neben NaBr können bei der Umsetzung von Furanen im erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise auch Alkali- und/oder Erdalkalihalogenide, wobei als Halogenide Bromide, Chloride und Iodide denkbar sind, eingesetzt werden. Ebenso
25 sind auch Ammoniumhalogenide einsetzbar.

- Bei der erfindungsgemäßen Umsetzung anderer organischer Verbindungen können Leitsalze und Lösungsmittel eingesetzt werden, wie sie in H. Lund, M.M. Baizer, (Hrsg.) „Organic Electrochemistry“, 3rd edition, Marcel Dekker, New York 1991
30 beschrieben werden.

Druck und Temperatur können an die Bedingungen, die bei katalytischen Hydrierungen üblich sind, angepaßt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die
5 Reaktionstemperatur $T < 50^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $T < 25^{\circ}\text{C}$, der Druck $p < 3\text{bar}$ und der pH-Wert im neutralen Bereich.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden
10 zusätzlich zu den Edukten, die in die vorzugsweise ungeteilte Elektrolysezelle eingebracht werden, Zwischenprodukte zugeführt. Als Zwischenprodukt wird dasjenige, mindestens eine Produkt bezeichnet, das durch elektrolytische Oxidation der mindestens einen organischen Verbindung, insbesondere von Furan oder eines substituierten Furans, oder eines Gemisches aus zwei oder mehr davon erhalten wird und sich deshalb im Elektrolysekreislauf befindet. Die Konzentration
15 der zusätzlichen Zwischenprodukte wird durch übliche elektrochemische und elektrokatalytische Parameter, wie beispielsweise Stromdichte, Katalysatorart und -menge, eingestellt oder das Zwischenprodukt wird dem Kreislauf zugegeben.

Bezüglich der speziellen Wahl des Materials der Elektroden besteht im erfindungsgemäßen Verfahren keine Beschränkung, solange sich die Elektroden für
20 das wie vorstehend beschriebene Verfahren eignen.

Vorzugsweise werden in der Elektrolysezelle Graphitanoden verwendet.

25 Was die Geometrie der Elektroden in der Elektrolysezelle anbelangt, so existieren dafür im wesentlichen im Rahmen der vorliegenden Erfindung keine Beschränkungen. Als bevorzugte Geometrien sind beispielsweise plan-parallele Elektrodenanordnungen und ringförmige Elektrodenanordnungen zu nennen.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Anode in Kontakt mit mindestens einem Hydrierkatalysator. In einer besonders bevorzugten Ausführungs-

rungsform ist der mindestens eine Hydrierkatalysator Bestandteil einer Gasdiffusionselektrode. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Anode eine mit Edelmetall beschichtete Graphitelektrode, bestehend aus Platten, Netzen oder Filzen. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Hydrierkatalysator in Form einer Suspension im Elektrolyten ständig mit der Anode in Kontakt gebracht. Hierbei wird der Hydrierkatalysator, d. h. das katalytisch wirksame Material in der Zelle umgepumpt oder auf eine entsprechend strukturierte Anode angeschwemmt. Eine derartige Anschwemmelektrode ist beispielsweise in DE 196 20 861 beschrieben.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine organische Verbindung unter Verwendung des Wasserstoffs, der als Produkt in dem Kathodenprozeß entsteht, an der Anode reduziert, vorzugsweise hydriert. Diese Hydrierung findet vorzugsweise so statt, daß die zu hydrierende Verbindung mit einem oder mehreren Hydrierkatalysatoren in Kontakt gebracht wird, welche wiederum mit der Anode in Kontakt gebracht werden.

Hinsichtlich der Auswahl an hydrieraktiven Katalysatoren bestehen im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens prinzipiell keine Beschränkungen. Sämtliche aus dem Stand der Technik bekannten Katalysatoren sind dabei einsetzbar. Unter anderem sind dabei die Metalle der I., II. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems zu nennen, insbesondere Co, Ni, Fe, Ru, Rh, Re, Pd, Pt, Os, Ir, Ag, Cu, Zn und Cd.

Hierbei ist es beispielsweise möglich, die Metalle unter anderem in feinverteilter Form einzusetzen. Beispiele, unter anderem, sind etwa Raney-Ni, Raney-Co, Raney-Ag oder Raney-Fe, die jeweils auch weitere Elemente wie beispielsweise Mo, Cr, Au, Mn, Hg, Sn oder auch S, Se, Te, Ge, Ga, P, Pb, As, Bi oder Sb enthalten können.

Ebenso können natürlich die beschriebenen hydrieraktiven Materialien ein Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Hydriermetalle umfassen, das gegebenen-

falls mit beispielsweise einem oder mehreren der oben genannten Elemente verunreinigt sein kann.

Selbstverständlich ist es auch denkbar, daß das hydrieraktive Material auf einem
5 inerten Träger aufgebracht ist. Als solche Trägersysteme können beispielsweise Aktivkohle, Graphit, Ruß, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Tioxid, Zirkonoxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid oder Gemische aus zwei oder mehr davon, z. B. als Suspension oder als feinverteiltes Granulat eingesetzt werden.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das hydrieraktive Material auf Gasdiffusionselektrodenmaterial aufgebracht.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben be-
15 schrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Gasdiffusionselektrodenmaterial mit einem hydrieraktiven Material beladen ist.

Als hydrieraktives Material, mit dem das Gasdiffusionselektrodenmaterial beladen ist, kommen alle wie oben beschriebenen Hydrierkatalysatoren in Frage. Selbst-
20 verständlich ist es auch möglich, als hydrieraktives Material ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Hydrierkatalysatoren einzusetzen.

Natürlich ist es im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens denkbar, daß das Gasdiffusionselektrodenmaterial mit hydrieraktivem Material beladen ist und zu-
25 sätzlich hydrieraktives Material eingesetzt wird, das gleich oder unterschiedlich zu dem ist, mit dem das Gasdiffusionselektrodenmaterial beladen ist.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung in einer allgemeinen Form die Verwendung einer Gasdiffusionselektrode zur elektrolytischen Umwandlung einer organischen Verbindung, vorzugsweise einer ungesättigten organischen Verbin-
30 dung in einer Elektrolysezelle.



Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

5

Es wurde eine ungeteilte Zelle mit 6 ringförmigen Elektroden mit einer Oberfläche pro Seite von 15,7 cm² eingesetzt. Die Elektroden wurden durch 5 Spacernetze von 0,7 mm Stärke voneinander getrennt.

10

Die Elektroden bestanden aus Graphitscheiben von je 5 mm Stärke, die auf einer Seite mit Gasdiffusionselektrodenmaterial belegt waren. Dieses Material wiederum war mit 5,2 g Pd/m² belegt.

Die Gasdiffusionselektrode wurde als Kathode geschaltet.

15

Als Elektrolyt wurden 30 g Furan, 57,4 g 2.5-Dimethoxydihydrofuran, 2 g NaBr und 110,6 g Methanol eingesetzt.

Die Elektrolyse erfolgte bei 0,5 A, einer Temperatur von ca. 17 °C. Die Zellspannung stieg von 14,6 V auf 20,7 V.

20

Nach 1 F/mol hatte sich der GC-Flächenprozentanteil von Furan von 22,7 % auf 17,8 % reduziert, der Dimethoxydihydrofurananteil blieb mit 31 Flächenprozent konstant. Gleichzeitig entstanden 0,9 % 2.5-Dimethoxytetrahydrofuran.

Dieses Beispiel zeigt, daß die Kathode in der Lage ist, katalytisch zu hydrieren.

25

Bei Verwendung von Graphitscheiben allein - also nicht in Gegenwart eines Hydrierkatalysators - entsteht im Einklang mit der Literatur (H. Lund, M.M. Baizer, Organic Electrochemistry, Marcel Dekker, New York, 1991, S. 720) mit guten Ausbeuten 2.5-Dimethoxydihydrofuran, 2.5-Dimethoxytetrahydrofuran wird nicht offenbart und nicht gefunden.

30

Beispiel 2

Das Beispiel 2 verwendet die Anordnung aus Beispiel 1, wobei allerdings hier die Anode mit elektrokatalytisch aktivem Material bestückt ist. Statt einer Gasdiffusions-Kathode wurde eine mit 5,2 g Pd/m² beladene Gasdiffusionselektrode als Anode eingesetzt.

Als Elektrolyt wurden 30 g Furan, 57,4 g 2.5-Dimethoxydihydrofuran, 2 g NaBr und 110,6 g Methanol eingesetzt.

10

Die Elektrolyse erfolgte bei 0,5 A und einer Temperatur von 17 °C. Die Zellspannung stieg von 16,3 V auf 19,5 V.

Nach 1 F/mol hatte sich der GC-Flächenprozentanteil von Furan von 22,7 auf 16,9 % reduziert, der GC-Flächenprozentanteil von 2.5-Dimethoxydihydrofuran hielt sich bei 30 %. Gleichzeitig entstanden 3,3 % 2.5-Dimethoxytetrahydrofuran.

15

Der Vergleich zeigt, daß die Anode sogar noch wirkungsvoller arbeitet als die Kathode. Es handelt sich bei dieser Anordnung also nicht um die reine Gegenwart von katalytisch aktivem Material in der Zelle.

20

BASF Aktiengesellschaft

20. September 1999
NAE19991098 IB/Ri/Ln/ns

5

Patentansprüche

- 10 1. Verfahren zur elektrolytischen Umwandlung mindestens einer organischen Verbindung in einer Elektrolysezelle
dadurch gekennzeichnet, daß
die organische Verbindung an einer Elektrode sowohl oxidiert als auch reduziert wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung an der Anode sowohl oxidiert als auch reduziert, insbesondere hydriert wird.
- 20 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode mit einem Hydrierkatalysator in Kontakt ist, insbesondere mit einem Edelmetall.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrierkatalysator, insbesondere das Edelmetall auf einen Graphitfilz aufgebracht ist.
-
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrierkatalysator auf die Anode angeschwemmt ist.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrierkatalysator in Form einer Suspension in Kontakt zur Anode gebracht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Verbindung an der Kathode sowohl reduziert als auch oxidiert, insbesondere oxygeniert wird.
 - 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode eine Gasdiffusionselektrode ist.
 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, wobei die organische Verbindung ein Furanderivat ist.
-

BASF Aktiengesellschaft

20. September 1999
NAE19991098 IB/Ri/Ln/ns

5

Zusammenfassung

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Umwandlung mindestens einer organischen Verbindung in einer Elektrolysezelle, wobei die organische Verbindung an einer Elektrode sowohl oxidiert als auch reduziert wird.
-